

006 12-1

(19)



Europäisches Patentamt
Europ an Patent Office
Office eur péen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 463 493 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91109715.2

(51) Int. Cl.⁵: C08G 18/22, C08G 18/08

(22) Anmeldetag: 13.06.91

(30) Priorität: 26.06.90 DE 4020255

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.92 Patentblatt 92/01

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Heilig, Gerhard, Dr.
Drosselweg 40
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Wiedermann, Rolf, Dr.
Wiesenstrasse 18
W-5068 Odenthal-Voisdwinkel(DE)
Erfinder: Schmitz, Wolfgang
Im Kerberich 27C
W-5068 Odenthal-Blecher(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Hartschaumstoffen und deren Verwendung als Dämmaterialien.

(57) Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisende Hartschaumstoffe werden durch Umsetzung von

- Polyisocyanaten mit
- Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 400 bis 10.000 und gegebenenfalls
- Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 32 bis 399 in Gegenwart
- einer wäßrigen Lösung von Alkalicarboxylaten, vorzugsweise Kaliumacetat, mit einem Alkalicarboxylatgehalt von 10 bis 50 Gew.-% als Treibmittel und Trimerisierungskatalysator, gegebenenfalls in Gegenwart von
- anderen Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln

bei einer Kennzahl von über 150, vorzugsweise 170 bis 300, hergestellt.

DOC

EP 0 463 493 A1

M08G101:00F
M08G101:00K3
M08G101:00P

Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisende Hartschaumstoffe, im folgenden kurz PIR-Schaumstoffe genannt, sind lange bekannt. Üblicherweise werden bei ihrer Herstellung Trichlorfluormethan oder andere halogenierte Kohlenwasserstoffe als Blähmittel verwendet. Üblich ist auch die Verwendung von Alkalicarboxylaten als Katalysatoren, welche in der Regel in Polyolen mit hoher OH-Zahl gelöst werden.

5 Kommen größere Mengen dieser Katalysatoren bei der Schaumstoffherstellung zum Einsatz, verschiebt sich die Kennzahl derart, daß das Eigenschaftsniveau der Schaumstoffe beeinträchtigt wird. Insbesondere wird dadurch die Dimensionsstabilität der Produkte wesentlich verschlechtert.

Es wurde nun gefunden, daß man hochvernetzte, dimensionsstabile und zähe PIR-Schaumstoffe dann herstellen kann, wenn man Wasser als Lösemittel für die Katalysatorsalze verwendet. Dieses hat zudem
10 den Vorteil, daß halogenierte Kohlenwasserstoffe als Blähmittel, wie Trichlorfluormethan, eingespart oder ganz überflüssig gemacht werden können, da Wasser neben seiner Funktion als Lösemittel durch die Reaktion mit Isocyanatgruppen Kohlendioxid freisetzt, welches als Blähmittel dient.

Als weiterer Vorteil wurde gefunden, daß gegenüber den nach herkömmlichen Verfahren hergestellten PIR-Schaumstoffen die erfindungsmäßig hergestellten PIR-Schaumstoffe in der Verarbeitung nach der
15 Doppeltransportbandtechnik als Plattenware nur sehr geringe Unterschiede zwischen freier und Gesamtrohdichte aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Hartschaumstoffen durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- 20 b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 400 bis 10.000 und gegebenenfalls
- c) Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 32 bis 399 in Gegenwart von
- d) Wasser als Treibmittel und
- 25 e) Trimerisierungs-Katalysatoren, gegebenenfalls in Gegenwart von
- f) anderen Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln,

bei einer Kennzahl von über 150, vorzugsweise 170 bis 300, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel und Trimerisierungskatalysator eine wäßrige Lösung von Alkalicarboxylaten, vorzugsweise -acetaten, bevorzugt Kaliumacetat, mit einem Alkalicarboxylatgehalt von 10 bis 50 Gew.-% verwendet wird.

30 Erfindungsgemäß ist bevorzugt, daß

- der Alkalicarboxylatgehalt der wäßrigen Lösung 20 bis 40 Gew.-% beträgt,
- die Schaumstoffe unter Verwendung von mindestens 1,0 Gew.-% Wasser, vorzugsweise mindestens 1,4 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyisocyanat, hergestellt werden,
- und insbesondere, daß man
- 35 - die Schaumstoffe unter Mitverwendung halogenfreier Flammenschutzmittel herstellt.

Zur Herstellung der Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Hartschaumstoffe werden erfindungsgemäß als Ausgangskomponenten verwendet:

- a) Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben
40 werden, beispielsweise solche der Formel



in der

- 45 n = 2 bis 4, vorzugsweise 2, und
- Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13
50 C-Atomen, bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen,
55 Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400 bis 10.000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1.000 bis 6.000, vorzugsweise 2.000 bis 6.000, z.B. mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 6, Hydroxylgruppen aufweisende Polyether, Polyester, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS 28 32 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden. Vorzugsweise weisen sie eine OH-Zahl von 28 bis 56 auf. Gemische dieser Verbindungen können ebenfalls eingesetzt werden.

c) Gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 20, beschrieben.

d) und e)
Eine wäßrige Lösung von Alkalicarboxylaten, bevorzugt -acetaten, vorzugsweise von Kaliumacetat, mit einem Alkalicarboxylatgehalt von 10 bis 50 Gew.-%. Dabei wirken das Wasser als Treibmittel und die Alkalicarboxylate als Trimerisierungskatalysator. Als Carboxylate kommen in der Regel solche mit 1-6 C-Atomen, vorzugsweise 2-4 C-Atomen, in Frage.

f) Gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzmittel wie

- a) leicht flüchtige organische Substanzen als weitere Treibmittel,
- b) Reaktionsbeschleuniger und Reaktionsverzögerer der an sich bekannten Art in der an sich üblichen Mengen,
- c) oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Diphenylkresylphosphat, Trikresylphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakterio-statisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämme.

Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzstoffe werden beispielsweise in der DE-OS 2 732 292, Seiten 21 - 24, beschrieben.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäßen mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio-statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 103-113 beschrieben.

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Präpolymerverfahren oder dem Semipräpolymerverfahren zu Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z. B. solcher, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 121-205, beschrieben.

Die Umsetzung aller Komponenten erfolgt erfindungsgemäß bei einer Kennzahl über 150, vorzugsweise bei einer Kennzahl von 170 bis 300.

Die Kennzahl, ein bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen sehr häufig verwendeter Begriff, sagt etwas über den Vernetzungsgrad eines Schaumstoffs aus. Es ist Gepflogenheit, denjenigen Schaumstoff als mit der Kennzahl 100 gefertigt zu betrachten, bei welchem die den stöchiometrischen Verhältnissen entsprechende, bzw. die theoretisch notwendige Menge an Isocyanat benutzt wurde. Mit Hilfe der Kennzahl ist es also möglich, den Grad der Unter-oder Übervernetzung näher zu definieren. Die Kennzahl errechnet sich nach der allgemeinen Formel wie folgt:

$$\text{Kennzahl} = \frac{\text{Isocyanatmenge (praktisch)}}{\text{Isocyanatmenge (theoretisch)}} \times 100$$

5

Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Einstufenverfahren.

Die Urethan- und überwiegend Isocyanatgruppen aufweisenden Hartschaumstoffe können vorzugsweise auch nach dem an sich bekannten Doppel-Transportbandverfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Urethan- und überwiegend Isocyanatgruppen aufweisenden Hartschaumstoffe finden z.B. Anwendung als Dämmmaterialien, insbesondere in der Bauindustrie.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleich)

15

Es wurde eine Mischung folgender Komponenten hergestellt:
100 Gew.-Teile einer Polyolgemisches der OH-Zahl 205 mit einer Viskosität bei 25°C von 630 mPa.s, bestehend aus:

1. 20 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 875 (Molekulargewicht 192), hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylpropan
2. 30 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 56 (Molekulargewicht 2000), hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol
3. 30 Gew.-Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 45 (Molekulargewicht 3750), hergestellt durch Propoxylierung von Trimethylolpropan, Umsetzung des Reaktionsproduktes mit einem Blockpolyol aus Ethylenoxid/ Propylenoxid (EO : PO = 1 : 3,8) und anschließende Propoxylierung
4. 20 Gew.-Teilen Diphenylkresylphosphat als Flammenschutzmittel
5. 2 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Polyetherpolysiloxan-Schaumstabilisators (OS 50, Bayer AG, Leverkusen).

Mit dieser Mischung, im folgenden kurz Polyolkomponente genannt, wurde ein Urethan- und überwiegend Isocyanatgruppen aufweisender Hartschaumstoff hergestellt, wobei als Katalysator eine Lösung von Kaliumacetat in Diethylenglykol verwendet wurde:

	Polyolkomponente	102 Gew.-Tle.
35	Dimethylcyclohexylamin	0,5 Gew.-Tle.
	25 %ige Lösung von Kaliumacetat in Diethylenglykol	5,6 Gew.-Tle.
40	Wasser	4,0 Gew.-Tle.
	Polyisocyanat (Roh-MDI, Desmodur® 44V20, Bayer AG, Leverkusen)	232 Gew.-Tle.
45	Kennzahl	197

Der Schaumstoff zeigte bereits in der Laborform Schrumpf und war für technische Zwecke nicht geeignet.

50

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Zu Vergleichszwecken wurde ein Schaumstoff mit einer wäßrigen Kaliumacetat-Lösung hergestellt:

55

	Polyolkomponente	102 Gew.-Tle.
	Dimethylcyclohexylamin	0,5 Gew.-Tle.
5	26 %ige wäßrige Kaliumacetat-Lösung	5,4 Gew.-Tle.
	Polyisocyanat (Roh-MDI, Desmodur® 44V20, Bayer AG, Leverkusen)	211 Gew.-Tle.
10	Kennzahl	197

Der Schaumstoff zeigte keinen Schrumpf und war für technische Zwecke geeignet.
Die Ergebnisse der Verschäumungen sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

		Beispiel 1	Beispiel 2
20	Reaktivität		
	a) Startzeit, s	19	19
	b) Abbindezeit, s	46	47
25	freie Rohdichte, kg/m ³	40,4	38,8
	Dimensionsstabilität		
30	über 5h bei 130°C Länge, %	+1,15	-0,11
	Breite, %	-1,26	+0,78
	Höhe, %	-2,02	-0,14
35	Beurteilungen*		
	Aushärtung	3	1
	Schaumstruktur	2	1
40	Bodenstörungen	mittlere	keine

* = Beurteilungsnoten: 1 = sehr gut

45 2 = gut

3 = befriedigend

4 = ausreichend

50 5 = mangelhaft

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zur Herstellung von Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Hart-
schaumstoffen durch Umsetzung von
- a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom

Molekulargewicht 400 bis 10.000 und gegebenenfalls

c) Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmitteln mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 32 bis 399 in Gegenwart von

d) Wasser als Treibmittel und

5 e) Trimerisierungs-Katalysatoren, gegebenenfalls in Gegenwart von

f) anderen Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln,

bei einer Kennzahl von über 150, vorzugsweise 170 bis 300, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel und Trimerisierungskatalysator eine wäßrige Lösung von Alkalicarboxylaten, vorzugsweise Kaliumacetat, mit einem Alkalicarboxylatgehalt von 10 bis 50 Gew.-% verwendet wird.

10

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkalicarboxylatgehalt der wäßrigen Lösung 20 bis 40 Gew.-% beträgt.

15

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffe unter Verwendung von mindestens 1,0 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyisocyanat, hergestellt werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 1,4 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyisocyanat, verwendet werden.

20

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffe unter Mitverwendung halogenfreier Flammenschutzmittel hergestellt werden.

6. Verwendung der gemäß Ansprüchen 1 bis 5 erhältlichen Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Hartschaumstoffe als Dämmmaterialien.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 9715

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-1 224 159 (DUNLOP) * Zusammenfassung Punkt 1 * * Seite 2, rechte Spalte, Absatz 2 *	1	-C 08 G 18/22 C 08 G 18/08
A	US-A-4 393 015 (H.KANEDA ET AL) * Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 42; Ansprüche 1,5-7 *	1	
A	FR-A-1 511 865 (NISSHIN BOSEKI) * Zusammenfassung Punkte I und I 1 * * Seite 2, rechte Spalte, Absatz 5 - Absatz 8 * * Seite 3, rechte Spalte, Absatz 3 - Absatz 4 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 G
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		09 Oktober 91	VAN PUYMBROECK M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

